©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Zersetzung von Nitrososulfhydantoïn durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure.

Von **Rich. Maly** und **Rud. Andreasch** in Graz.

Im vergangenen Jahre hat der Eine von uns das Nitrososulfhydantoïn dargestellt,[1] der Andere eine eigenthümliche Zersetzung des einfachen Sulfhydantoïns[2] durch Basen beschrieben.

Wir haben jetzt die bei der letzteren Zersetzung gewonnenen Erfahrungen auch auf das Nitrososulfhydantoïn übertragen, wobei das Anregende aber vor allem das war, dass sich bald zeigte, es entstehe bei der Zerkochung des Nitrosoproductes mit Ätzbaryt ein Körper, der durch eine brillante dunkelblaue Eisenreaction ausgezeichnet ist. Nach einer Eisenreaction zu suchen, war in Folge der Beobachtungen sehr nahe liegend, die bei der Zersetzung des einfachen Sulfhydantoïns gemacht worden sind, wobei die Thioglycolsäure entsteht, die mit Eisenoxydsalzen eine so intensive Purpurreaction gibt, dass schon ein gewöhnliches Papierfilter einen röthlichen Rand annimmt, wenn man das Einwirkungsproduct von Sulfhydantoïn auf Basen filtrirt.

Vertauscht man nun das einfache Sulfhydantoïn mit dem Nitrososulfhydantoïn beim Kochen mit Barythydrat, so resultirt ein weisses Barytsalz, das schon in kleinster Menge in verdünnter Salzsäure gelöst mit etwas Eisenchlorid versetzt, prachtvoll rein blau wird, etwa von der Farbe wasserlöslichen Anilinblaus.

Es sei vorweg erwähnt, dass der Körper mit der blauen Eisenreaction nichts anderes als Nitrosothioglycolsäure:

$$\begin{array}{l} CH(NO)SH \\ | \\ COOH \end{array}$$

[1] Sitzb. Band LXXIX. II. Abth. März 1879.

[2] Daselbst. LXXIX. II. Abth. Mai 1879.

ist, und dass daher die Spaltung des Nitrososulfhydantoïns durch Basen ganz im Sinne der Spaltung des einfachen Sulfhydantoïns verläuft, indem nebenei noch Cyanamid (Dicyandiamid) auftritt. Trotz des vorgelegenen Analogiefalls hat uns aber das Studium dieser Zersetzung doch länger aufgehalten, weil die Nitrosothioglycolsäure ein ziemlich zersetzbarer Körper ist und es nach mancherlei Anläufen erst gelang, gute Ausbeuten davon zu erhalten.

Zur Verarbeitung des Nitrososulfhydantoïns auf nitrosothioglycolsaures Baryum, das allein sich als Ausgangspunkt eignet, werden zweckmässig nicht grosse Mengen Substanz auf einmal verwendet. Man nimmt am besten 5 oder 10 Grm. Nitrososulfhydantoïn, die mit 30, respective 60 Grm. krystallisirten Barythydrates und etwa 200 bis 400 CC. Wasser gekocht werden. Da beim Zusammenbringen dieser Substanzen zunächst die orangegelbe, zusammenbackende, krystallinische Baryumverbindung des Nitrososulfhydantoïns entsteht, die dann beim Kochen leicht in unangegriffenen Körnern zurückbleibt, so muss man zunächst das Nitrososulfhydantoïn in einer Reibschale mit Wasser aufschlemmen, dann Baryt unter fortdauerndem Zerreiben eintragen bis eine von Klümpchen freie Masse entstanden ist, dann das noch übrige Wasser zu setzen und im Kolben über freiem Feuer zum Kochen bringen. Die Dauer des Kochens ist sehr massgebend; kocht man zu lange, so erhält man wenig oder keine Nitrosothioglycolsäure, es reichen in der Regel 10 — 15 Minuten starken Kochens völlig hin; dann sieht man die zuerst sattgelbe Masse blass werden und ein schwerer, fast weisser Niederschlag steht unter einer nur mehr schwach gelben Flüssigkeit, mit welchem Zeitpunkte die Zersetzung beendigt ist. Auch mittelst Essigsäure lässt sich, wenn man von Minute zu Minute eine Probe aus der kochenden Flüssigkeit nimmt, Verlauf und Ende beobachten; so lange Essigsäure noch rothbraun färbt, ist noch unzersetztes Nitrososulfhydantoïn[1] vorhanden und das Kochen fortsetzen, bis eine Probe mit Essigsäure ganz oder nahezu farblos bleibt.

Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit etwas Barytwasser nach; man hat einen mächtigen, weissen, amorphen, alle

---

[1] L. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nitrosothioglycolsäure enthaltenden Niederschlag und ein blassgelbliches Filtrat.

A. Filtrat. Das Filtrat ist immer hellgelb gefärbt und enthält stets, von einer Nebenzersetzung herrührend, eine kleine Menge Schwefelmetall. Wird es mit Essigsäure sauer gemacht und mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, so gibt das vom Schwefelblei ablaufende, farblose Filtrat mit Silbersalpeter einen reichlichen gelben Niederschlag von allen Eigenschaften des Cyanamidsilbers. Es entsteht daher bei der Zersetzung mit Baryt Cyanamid, das wenigstens zum Theil im Filtrat noch unpolymerisirt enthalten ist.

In einer anderen Partie des Filtrates wurde nach Glycolsäure gesucht, aber nichts davon gefunden; leitet man unter Erwärmung Kohlensäure in die Flüssigkeit, so entweicht wieder etwas Schwefelwasserstoff, und die vom Baryumcarbonat ablaufende Flüssigkeit gibt nach dem Eindampfen einen nicht sehr bedeutenden Rückstand, der mit Alkohol behandelt nur noch etwas kohlensauren Baryt zurücklässt. Was sich in Alkohol gelöst hatte, war Dicyandiamid, dessen characteristische Verbindung mit Silbersalpeter sich leicht daraus darstellen liess. Ein Theil der Silberverbindung wurde überdies aus heissem Wasser umkrystallisirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedampft, mit Salzsäure versetzt und wieder trocken gedampft. Die Lösung gab dann mit Kupfervitriol und Natronlauge die rothe Kupferverbindung des Dicyandiamidins.

Ausser dem einfachen, respective secundären Cyanamid enthält das Filtrat also nichts organisches; dies gilt aber nur bei Einhaltung der früher gegebenen Vorsichtsmassregeln, denn wird zu lange gekocht, so geht die Zersetzung weiter, betrifft auch die Nitrosothioglycolsäure und dann ist immer mehr oder weniger Rhodan im Filtrat enthalten, worauf wir später zurückkommen.

B) Der Niederschlag ist eine voluminöse Masse und besteht der Hauptmenge nach aus einer basischen Baryumverbindung der Nitrosothioglycolsäure, die sich sehr schwer in Wasser, gar nicht in Barytwasser löst, so dass in Anbetracht des bei der Darstellung genommenen Barytüberschusses, die Ausfällung eine quantitative ist. Um den Körper von Mutterlaugebestandtheilen, von Spuren meist noch anhaftender Baryumverbindung des Nitro-

sosulfhydantoïns und von kleinen Mengen in ihm enthaltenen Baryumoxalats zu trennen, wird der ganze Rohniederschlag bei sehr niederer Temperatur, am besten in einem in Eis gestellten Becherglase in salzsäurehältigem Wasser aufgerührt, worin er sich bis auf einen meist geringen, schweren, mikroskopisch-krystallinischen Rest auflöst. Dieser Rest ist Baryumoxalat.[1] Man filtrirt rasch davon ab und giesst in überschüssiges Barytwasser, wodurch neuerdings derselbe voluminöse, nun fast weisse Niederschlag erzeugt wird, den man mittelst der Wasserluftpumpe abfiltrirt und trocken saugt.

Um daraus das eigentliche nitrosothioglycol-Baryum darzustellen, wird wieder in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst, eventuell nochmals von ein klein wenig Oxalat filtrirt und dann bei möglichst niederer Temperatur vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so dass die Reaction noch sauer bleibt. Ist die Lösung concentrirt, so krystallisirt schon bald an den Wänden des Gefässes das nitrosothioglycolsaure Baryum aus und die Ausscheidung vermehrt sich noch beim Stehen in der Kälte.

Einzelne Partien wurden dann noch auf verschiedene Weise weiter gereinigt; entweder durch Wiederholung der zuletzt beschriebenen Methode, nämlich Lösen in Salzsäure und theilweises Neutralisiren unter Zusatz von Chlorbaryum, oder durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, wobei aber langes Kochen zu vermeiden ist, oder auch durch Fällen der etwas erkalteten Lösung in heissem Wasser mittelst Alkohol.

Immer ist bei der Darstellung oder Reinigung der Substanz besonders darauf zu achten, dass die, die freie Säure enthaltende Lösung nicht erhitzt wird, oder auch nur längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur steht, denn sie wird dadurch im ersten Falle vollständig, im zweiten zum grossen Theile zersetzt. Das Baryumsalz selbst hält in kochender Lösung viel leichter aus.

Nitrosothioglycolsaures Baryum.

Je nach der Darstellung sieht es etwas verschieden aus. Das aus der concentrirten Lösung durch theilweises Neutralisiren rasch

[1] Es sind darin gefunden 58·06 und 58·14% Ba, während das aus viel Chlorbaryum mit wenig Oxalsäure gefällte und $C_2BaO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ zusammengesetzte oxalsaure Baryum 58·54% Ba verlangt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ausgefällte ist ein schweres, unter dem Mikroskope krystallinisches Pulver, meist nicht rein weiss, sondern mit violettem Stiche, herrührend von dem nie ganz zu vermeidenden Eisengehalte des Filtrirpapieres und der angewandten Reagentien. Das aus verdünnter, heisser, wässeriger Lösung abgeschiedene Präparat ist lockerer und bildet weisse, glänzende Schüppchen oder Warzen. Auch das aus der wässerigen Lösung mit Alkohol gefällte Salz zeigt sich unter dem Mikroskop krystallinisch, es ist das reinste Präparat, aber die Gewinnung mit mehr Verlust verbunden.

Wie schon aus der Darstellung hervorgeht, ist die Verbindung in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol nicht löslich; von verdünnter Salzsäure wird sie jedoch momentan gelöst. Sie gibt im Exsiccator getrocknet bei 80—95° nur noch ein paar Milligramme Feuchtigkeit ab, aber bei Temperaturen über 100° zersetzt sie sich. Ein krystallwasserfreies Salz wurde nie erhalten; auch das mit Alkohol gefällte Präparat enthält 1 Molecül Wasser; bei 80—95° geht dasselbe nicht fort, über 100° entweicht es allmälig, aber gleichzeitig tritt Zersetzung ein, und ein, einige Stunden über 100° getrocknetes Präparat enthält keine Nitrosothioglycolsäure mehr.

Analysen sind mit Substanzproben von fast zehn verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden.

Baryumbestimmungen.

1. 0·2197 Grm. einer bei 100° getrocknet, in Schüppchen krystallisirter Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0·1871 Grm. $BaSO_4$.
2. 0·2435 Grm. zwischen 85 und 100° getrockneter aus Schüppchen und Warzen bestehender Substanz gaben 0·2100 Gr. $BaSO_4$.
3. 0·3778 Grm. mit Alkohol gefällter luftpumpentrockener Substanz verloren bei 90° noch 0·0036 Grm. und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·3212 Grm. $BaSO_4$.
4. 0·3062 Grm. in kleinen Warzen abgeschiedener exsiccatortrockener Substanz verloren bei 90° noch 0·0027 Grm. und gaben 0·2558 Grm. $BaSO_4$.
5. 0·620 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·5352 $BaSO_4$.
6. 0·5156 Grm. schwerer rasch aus saurer Lösung krystallisirter und bei 90° getrockneter Substanz gaben 0·4401 Gr. $BaSO_4$.

Bestimmungen von C H und N.

7. 0·5005 exsiccatortrockener, mit Alcohol gefällter Substanz gaben mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium gemischt und verbrannt 0·147 Grm. CO_2 und 0·056 Grm. H_2O.

8. 0·621 Grm. exsiccatortrockener Substanz gaben wie vorher verbrannt 0·191 Grm. CO_2 und 0·0686 Grm. H_2O.
9. 0·682 Grm. bei 90° getrockneter Substanz gaben 0.2015 Grm. CO_2 und 0·0783 Grm. H_2O.
10. 0·5995 Grm. exsiccatortrockener Substanz gaben nach Dumas verbrannt 25·75 CC. N bei 16° und 730·4mm.
11. 0·6685 Grm. bei 90° getrockneter Substanz gaben nach Dumas verbrannt 25·95 CC. N bei 16° und 737·8mm.
12. 0·674 Grm. bei 90° getrockneter Substanz wie vorher gaben 31·5 CC. N bei 15·5° und 745mm.

Schwefelbestimmung.

13. 0·7276 Grm. bei 90° getrockneter aus saurer Lösung ausgefällter Substanz gaben mit HCl und $KClO_3$ gekocht etc. 0·5800 Grm. $BaSO_4$.

In Procentzahlen:

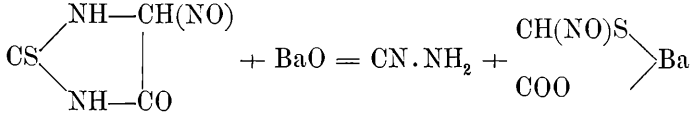
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
Ba.	50·08	50·71	50·00	49·55	50·77	50·19	50·21

	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	Mittel
C.	8·01	8·39	8·06	—	—	—	—	8·23
H.	1·24	1·23	1·28	—	—	—	—	1·25
N.	—	—	—	5·91	4·38	5·40	—	5·55
S.	—	—	—	—	—	—	11·0	11·00

Das nitrosothioglycolsaure Baryum mit 1 Molecül Wasser $C_2HBaNSO_3 . H_2O$ oder $\begin{matrix} CH(NO)S \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba . H_2O$ verlangt:

		gef. Mittel
Ba	50·00	50·21
C_2	8·76	8·23
H_3	1·09	1·25
S	11·68	11·00
N	5·11	5·55
O_4	23·36	—

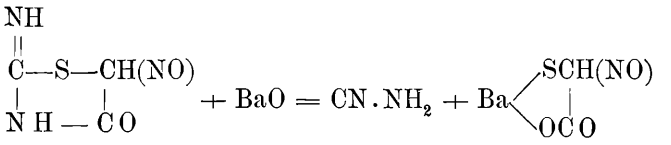
Die Zersetzung, welche das Nitrososulfhydantoïn durch Kochen mit überschüssigem Baryt erleidet, ist demnach ganz analog der Zersetzung des einfachen Sulfhydantoïns:



Nitrososulfhydantoïn Cyanamid Nitrosothioglycols. Baryum

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

oder unter Benützung der neuerdings für die Sulfhydantoïne vorgeschlagenen Formel:



Der Verbrauch an Basis bei der Zersetzung ist auch durch ein paar Titrirversuche mit verdünnter Natronlauge erhärtet worden, indem gewogene Mengen Nitrososulfhydantoïns mit der Lauge kurze Zeit gekocht und die überschüssige Lauge zurücktitrirt wurde. Von der benützten Natronlauge entsprach 1 CC. einem Gehalte von 18·63 Mgrm. Na_2O.

1. 0·7025 Grm. Nitrososulfhydantoïn verbrauchten 17·3 C. C. Lauge = 0·322 Grm. Na_2O.
2. 0·387 Grm. Substanz verbrauchten mit Lauge gekocht 8·8 C. = 0·163 Grm. Na_2O.

Für 1. Gefunden 0·322 Gr. Berechnet 0·300 Gr. Na_2O.
2. 0·163 0·165

Aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes kann man die andern Salze meist als Niederschläge ausfällen.

Das nitrosothiglycolsaure Blei fällt nach Zusatz von Bleizuckerlösung als voluminöse, gelblichweisse Fällung, ist unlöslich in Essigsäure und kochendem Wasser und wird weder von Ammoniak, noch Laugen geschwärzt. In heisser Natronlauge löst es sich zur klaren, farblosen Flüssigkeit auf. Getrocknet stellt es ein gelbliches mattes Pulver, das beim Erhitzen gelinde verpufft, dar. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und verdünnter Essigsäure kann man es zweckmässig benützen, um Reste der Säure aus Mutterlaugen wieder zu gewinnen.

Das Silbersalz ist ein gelber, grobflockiger Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt. Am Lichte dunkelt es bald, davor geschützt trocknet es zu einem gelben Körper ein, der, rasch erhitzt, gleichfalls verpufft. Auch im frischgefällten Zustande löst es sich weder in Ammoniak, noch in Salpetersäure auf.

Nitrosothioglycolsaures Eisenoxyd. Schon die verdünnte Lösung des Barytsalzes wird von etwas Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt, welche Färbung auf Zusatz von einem

Tropfen Salzsäure oder bei Anwendung der später zu erwähnenden freien Säure rein und prachtvoll blau wird. Nach längerem Stehen verblasst die Farbe, durch Kochen wird sie augenblicklich zerstört, weil in beiden Fällen die Säure zerlegt wird. Sehr starke Salzsäure oder Salpetersäure entfärben ebenfalls rasch. Chlorbaryum, Salmiak etc. sind auf die blaue Flüssigkeit ohne Einfluss, Zinnchlorür entfärbt sofort. Ammoniak fällt daraus Eisenhydroxyd, Ansäuern danach bringt die Reaction aber in schwächerem Grade zurück.

Diese schöne Eisenreaction, die uns auch das Studium der Säure einigermassen erleichtert hat, kann als ein vorzügliches Erkennungsmittel derselben dienen, denn es gibt unter den nichtaromatischen Stoffen keine uns bekannte Substanz, die in gleicher Weise charakterisirt ist.

Um die Empfindlichkeit dieser Reaction zu prüfen, wurden 100 Mgrm. des nitrosothioglycolsauren Baryums in 250 CC. angesäuerten Wassers gelöst; 1 CC (= 0·4 Mgrm. der Substanz) davon gab mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Lösung; nun wurde auf das 4fache und später auf das 16fache verdünnt, und selbst bei diesem geringen Gehalte (1 CC = 0·025 Mgrm. des Barytsalzes) trat noch eine deutliche Färbung der Flüssigkeit nach Zusatz von Eisenchloridlösung ein.

Die freie Nitrosothioglycolsäure kann man aus dem Baryt- oder aus dem Bleisalze darstellen, indem man letztere in kaltem Wasser zerrührt, mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther wiederholt ausschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers an der Luft hinterbleiben blass bräunlich gefärbte aus deutlichen Kryställchen bestehende Drusen und Krusten der Säure. Die Krystalle sind nicht wohl ausgebildet, da die Säure in Äther so leicht löslich ist, dass erst, wenn dass Lösungsmittel zum grössten Theile verdunstet ist, Abscheidung erfolgt. Alkohol und Wasser sind aber bei der grossen Zersetzlichkeit der Säure gar nicht anzuwenden. Das Umkrystallisiren kann man nur so bewerkstelligen, dass man wieder in Äther löst und nochmals verdunsten lässt bis der Äther fast vollständig weg ist und dann abpresst, wodurch natürlich nicht viel gewonnen ist. Wir haben uns deshalb nicht weiter bemüht, die Säure in einem äusserlich schöneren Zustande zu erhalten, da die Analyse gezeigt hat, dass sie in genügsam reinen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zustande vorliegt. Sie kann wegen Verpuffung beim Erhitzen nicht im Schiffchen verbrannt werden.

Analysen.

1. 0·339 Grm. Substanz gaben 0·255 Grm. CO_2 und 0·089 Grm. H_2O.
2. 0·324 Grm. Substanz gaben 0·077 H_2O.
3. 0·3752 Grm. Substanz gaben 39·6 C. C. N bei 19° C und 738·7^{mm} Barometerdruck.

für

$$\begin{matrix} CH(NO)SH \\ COOH \end{matrix}$$

	berechnet:	gefunden:
C...	19·82	...20·51%
H....	2·48	2·77% (Mittel)
N....	...11·57...	..11·76%

Die Säure gibt die gleiche intensive Eisenreaction wie die Salze, nur ist schon ohne Ansäuerung vom ersten Augenblick an die Flüssigkeit nicht dunkelviolett, sondern rein blau. Schichtet man ein wenig der ätherischen Lösung auf Wasser, setzt einen Tropfen Eisenchlorid zu und schüttelt, so färbt sich die wässrige Schichte intensiv, der Äther bleibt farblos.

Zersetzung der Nitrosothioglycolsäure.

Die freie Säure und daher auch die mit Säure angefertigten Lösungen zersetzen sich ungemein leicht, wenn man sie einige Zeit erwärmt oder auch nur einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Statt der blauen Eisenreaction bekommt man dann die braunrothe des Rhodans, gleichzeitig trübt sich aber auch die Flüssigkeit durch abgeschieden, sehr fein vertheilten Schwefel. Die freie Säure ist am allerwenigsten beständig; lässt man ihre verdünnte wässrige Lösung auch nur bei Zimmer-Temperatur 24 Stunden stehen, so ist sie völlig zerlegt. In ätherischer Lösung hingegen ist die Haltbarkeit zumal bei Winterkälte viel bedeutender, und man kann sogar den Äther im Wasserbade theilweise abdestilliren, ohne bedeutenden Verlust zu erleiden.

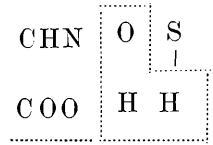
Am glattesten verläuft die Zersetzung, wenn man das vorhererwähnte Baryumsalz im Trockenkasten durch ein paar Stunden auf eine Temperatur von etwa 120°—140° C. erhitzt. Es findet dabei ein ganz allmäliger Gewichtsverlust statt, der viel grösser ist, als

dem in dem Barytsalze enthaltenden Molecül Wasser entspricht. Als eine Partie des Barytsalzes, nachdem sie bei 90° auf constantes Gewicht gebracht war, 13 Stunden lang auf 120—145° C. erhitzt worden war, hatte sie, ohne dass auch jetzt neuerdings constantes Gewicht eingetreten wäre, an 16% verloren, während das Molecül Wasser nur 6·57% beträgt. Übergiesst man auf obige Temperatur einige Zeit erhitzt gewesenes Baryumnitrosothioglycolat mit Wasser, so löst sich ein Theil auf und dieser ist Sulfocyanbaryum, während der Rückstand sich leicht unter Aufbrausen in etwas Säure löst und nichts als kohlensaures Baryum ist. Die Zersetzung findet also ganz glatt statt und der Gewichtsverlust ist nicht nur dadurch bedingt, dass das eine Molecül Wasser weggeht, sondern auch dadurch, dass kleine Mengen Kohlensäure resp. Sulfocyanwasserstoff entweichen, indem bei der Zerspaltung der zwei basischen Nitrosothioglycolsäure in zwei Molecüle neuer Säuren, ein Molecül einer einbasischen und ein Molecül einer zweibasischen, der enthaltene Baryt zur Fixirung beider nicht mehr ausreicht.

Die Spaltungsproducte durch die Wärme sind also sehr einfach. Der Stickstoff der Nitrosogruppe tritt als Rhodan aus; ausserdem entstehen beim Erhitzen der freien Säure in der wässrigen Lösung noch Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:

$$C_2H_3NSO_3 = CO_2 + CNSH + H_2O$$

oder graphisch ausgedrückt:



Beim Erhitzen der trockenen Barytverbindung entstehen correspondirend Sulfocyanbaryum und Baryumcarbonat, während von beiden am Baryum concurrirenden Säuren kleine Antheile entweichen. Auch bei anhaltendem Kochen mit Basen scheint die gleiche Zersetzung einzutreten, doch bei weitem langsamer als in saurer Lösung oder beim Erhitzen des trockenen Salzes. Gleichzeitig scheint aber hiebei noch ein anderer Zerfall vorzukommen.

Es ist nämlich schon anfänglich erwähnt worden, dass das Rohproduct der Einwirkung von Baryt auf Nitrososulfhydantoïn

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

immer etwas Baryumoxalat enthält, ein Körper dessen letzte Spuren vom nitrosothioglycolsaurem Baryum schwer abzutrennen sind. Wir haben längere Zeit nachgesucht, welchen Verlauf die Zersetzung jenes Theils der Nitrosothioglycolsäure nimmt, als deren Theilproduct die allerdings oft nicht bedeutende Menge Oxalsäure bei der Darstellung gefunden wird. Es wurde constatirt, dass Stickstoffoxidul bei der Darstellung nicht im geringsten auftritt, überhaupt keine Gase, dass auch Ammoniak nur in Spuren vorkommt. Das wahrscheinlichste, wodurch sich die Oxalsäure bilden könnte, schien noch das zu sein, dass nebenbei Hydroxylamin und Schwefelbaryum nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\mathrm{CHNOSH}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} + \mathrm{BaO} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{BaS} + \mathrm{NH_3O} + \begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{COOH}\end{matrix}$$

entstünden. Davon war das Sulfid regelmässig aufgefunden, während Hydroxylamin nicht nachgewiesen werden konnte.